

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-112617

(43)Date of publication of application : 17.05.1988

(51)Int.Cl.

C08G 59/32
 C08G 59/32
 C08G 59/50
 C08G 59/50
 C08K 5/00
 C08K 5/00
 C08L 23/08
 //(C08K 5/00
 C08K 5:17
 C08K 5:14)

(21)Application number : 61-258894

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1986

(72)Inventor : TAKAO HIROMI

TANIMOTO YOSHIO

IKEDA KIYOSHI

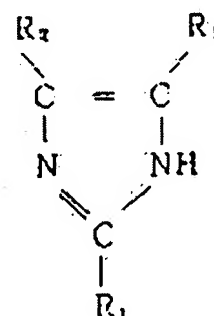
FUKUYAMA MASAHIRO

(54) EPOXY GROUP-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

antiox
 PURPOSE: To obtain the title composition having a high rate of curing and being curable in steam, air or the like, by mixing a specified ethylene copolymer with a prim. amine or an imidazole and an organic peroxide.

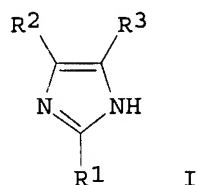
CONSTITUTION: The title composition is prepared by mixing 100pts.wt. copolymer (A) obtained by copolymerizing 50W85mol% ethylene (a) with 50W15mol% (meth)acrylate (b) and 1.0W8wt%, based on the total of components (a) and (b), unsaturated glycidyl ester with 0.2W5pts.wt. compound (B) selected from a prim. amine (e.g., polymethylenediamine) and an imidazole compound of the formula (wherein R is H, a 1W17C alkyl, mercapto or phenyl, and R2 and R3 are each H, methyl or hydroxymethyl or may be combined to



form a ring), and 0.2W5pts.wt. organic peroxide (C) (e.g., dicumyl peroxide). By crosslinking with both compounds B and C, crosslinking can be improved and conducted even in steam, air, or the like.

AN 1989:59288 HCAPLUS
 DN 110:59288
 ED Entered STN: 17 Feb 1989
 TI Vulcanizable epoxy group-containing elastomer compositions
 IN Takao, Hiromi; Tanimoto, Yoshio; Ikeda, Kiyoshi; Fukuyama, Masahiro ,
 PA Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-32
 ICS C08G059-32; C08G059-50; C08K005-00; C08L023-08
 ICI C08K005-00, C08K005-17, C08K005-14
 CC 39-9 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63112617	A	19880517	JP 1986-258894	19861030 <--
	JP 06094497	B	19941124		
PRAI	JP 1986-258894		19861030		



AB Title compns. comprise (A) 100 parts copolymers prepared from 50-85:50-15 M mixture of ethylene and (meth)acrylate esters and 1.0-8% unsatd. glycidyl esters, (B) 0.2-5 parts primary amines and/or imidazoles I (R1 = H, C1-17 alkyl, SH, Ph; R2-3 = H, Me, CH2OH; R2-3 may form a ring), and (C) 0.1-5 parts organic peroxides. A composition of 67:32.5:0.5 ethylene-Me acrylate-glycidyl methacrylate copolymer 100, FEF black 40, stearic acid 1, antioxidant 1, Cheminox AC 6 (II) 1, and dicumyl peroxide 2 parts was vulcanized by hot air to give a vulcanizate with tensile strength 185 kg/cm2 and elongation 330%, whereas a composition without II did not vulcanize with hot air.

ST epoxy elastomer vulcanizate; hot air vulcanizing epoxy elastomer; glycidyl ester copolymer elastomer; amine vulcanizing agent epoxy elastomer; imidazole vulcanizing agent epoxy elastomer

IT Vulcanization accelerators and agents
 (amines and imidazoles, for epoxy-containing elastomers)

IT Amines, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (vulcanizing agents, for epoxy-containing elastomers)

IT Peroxides, uses and miscellaneous
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (vulcanizing catalysts, for epoxy-containing elastomers)

IT Rubber, synthetic
 RL: USES (Uses)
 (epoxy, vulcanizing agents for, amines and imidazoles as)

IT Rubber, synthetic
 RL: USES (Uses)
 (ethylene-glycidyl methacrylate-Me acrylate, vulcanizing agents for, amines and imidazoles as)

IT 51541-08-3, Ethylene-glycidyl methacrylate-methyl acrylate copolymer
 RL: USES (Uses)
 (rubber, vulcanizing agents for, amines and imidazoles as)

IT 143-06-6 583-39-1, 2-Mercaptobenzimidazole 693-98-1, 2-Methylimidazole
 RL: USES (Uses)

antiox

DERWENT-ACC-NO: 1988-173077

DERWENT-WEEK: 198825

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rapidly moisture or air-curable elastomer compsn. -
comprising ethylene(meth) acrylate!-unsatd. glycidyl
ester copolymer from amine and/or imidazole and organic
peroxide

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0258894 (October 30, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 63112617 A	May 17, 1988	N/A	005	N/A
JP 94094497 B2	November 24, 1994	N/A	007	C08G 059/32

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63112617A	N/A	1986JP0258894	October 30, 1986
JP 94094497B2	N/A	1986JP0258894	October 30, 1986
JP 94094497B2	Based on	JP 63112617	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/32, C08G059/50, C08G059/68, C08K005/00,
C08L023/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63112617A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) 100 pts.wt. copolymer comprising (A1) 50-85 mol.%
ethylene, (A2) 50-15 mol.% (meth)acrylate ester and (A3) unsatd. glycidyl
ester in amt. 1.0-8 wt.% of (A1) plus (A2); (B) 0.25 pts.wt. prim. amine(s)
and/or imidazole cpd(s). of formula (I) (R1 = H or 1-7C alkyl, mercapto or
phenyl and R2 and R3 are independently H, methyl or hydroxymethyl or form a
cyclic gp. together with the vicinal C atoms) and (C) 0.15 pts.wt. organic
peroxide.

The (meth)acrylate ester is 1-8C alkyl (meth)acrylate. The unsatd. glycidyl
ester is pref. glycidyl (meth)acrylate, diglycidyl itaconate, triglycidyl
butene tri-carboxylate or glycidyl p-styrene carboxylate. The copolymer (A) is
prepd. by reacting the monomers in the presence of polymerisation initiator
forming free radical at 40-300 deg.C and under a pressure of at least 500
kg/cm2. It has melt index of 0.5- 500 g/10 min. (JIS K-6791) at 190 deg.C.
The diamine is pref. aliphatic diamine (e.g. polymethylene diamine, polyether
diamin, etc.), aliphatic polyamine (e.g., diethylene triamine,
aminoethylethanol amine, etc.), carbamate (e.g., ethylene diamine carbamate,
etc.), alicyclic polyamine, aralkyl amine or aromatic polyamine (e.g.,
m-phenylene diaminem diamino-diphenyl ether, etc.). The imidazole is pref.
2-methyl-imidazole, 2-phenyl imidazole, 2-mercapto-benzimidazole, 2-phenyl
imidazole/triazine complex, etc..

ADVANTAGE - The elastomer is crosslinked rapidly in air or moisture.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RAPID MOIST AIR CURE ELASTOMER COMPOSITION COMPRISE POLYETHYLENE
METHO POLYACRYLATE UNSATURATED GLYCIDYL ESTER COPOLYMER FROM AMINE
IMIDAZOLE ORGANIC PEROXIDE

ADDL-INDEXING-TERMS:

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-112617

⑨ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)5月17日
C 08 G 59/32	NHW	A-6561-4J	
59/50	106		
C 08 K 5/00	NJA	C-6561-4J	
	NJE	D-6561-4J	
	CAF		
C 08 L 23/08	KES	6845-4J	
/(C 08 K 5/00	KEV	7602-4J	
5:17			
5:14)			

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ基含有エラストマー組成物

⑯ 特 願 昭61-258894

⑰ 出 願 昭61(1986)10月30日

⑱ 発 明 者	高 尾 宏 美	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	谷 本 嘉 雄	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	池 田 潔	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	福 山 昌 弘	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑲ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 諸石 光 熙	外1名	

明 細 書

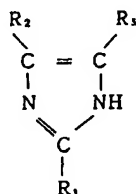
1. 発明の名称

エポキシ基含有エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

(A) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび(c)前記(a)、(b)両成分の合計に対して1.0～8重量%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合体 100重量部に対し、

(B) 1級アミン類、もしくは、下記一般式で示されるイミダゾール化合物から選ばれる、少なくとも1種の化合物、0.2～5重量部、および、



(但し、式中のR₁は水素原子、または炭素数1～17のアルキル基、またはノルカプト基、フェニル基、R₂、R₃は水素原子、またはメチル基、またはヒドロキシメチル基、またはR₂、R₃が環状構造で結合される)

(C) 有機過酸化物、0.1～5重量部を配合することを特徴とするエラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は架橋可能なエラストマー組成物に関するものであり、更に詳しくはエチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと不飽和グリシジルエステルとからなる共重合体を主体とする架橋可能なエラストマー組成物に関するものである。

該エラストマー組成物は、加硫速度が速く、しかも、プレス加硫、スチーム缶加硫、熱空気中での加硫が可能である。

また、加硫物は高強度を有し、各種ホース類、ダイアフラム、各種ベルト類、ロール、各種シ

ール材として利用できる。

〔従来の技術〕

近年、自動車、家電、機械などの諸工業の著しい技術進歩にともない、各種関連部品に使用されるゴム材料に要求される特性も多岐にわたり、それに対応すべく種々の特殊エラストマーが開発されつつあることは周知のとおりである。

このような特殊エラストマーの一種として、たとえばエチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和グリシジルエステルからなるエチレン系共重合体を主体とする架橋可能なエラストマー組成物が知られている。

この組成物については、有機アミン化合物またはパーオキサイドを用いて架橋することが一般的であるが、前者については架橋速度が遅く、また後者については前者が有している欠点はないが、蒸気中または空気中等では十分な架橋が得られないなどの問題点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記のそれぞれの欠点を改良し、架

橋速度がはやく、しかも蒸気中または空気中等でも架橋が可能なエチレン系共重合体を主体とするエラストマー組成物を与えるものである。

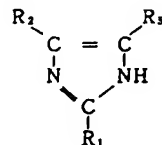
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の問題点の改良について鋭意検討を行ない、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(A) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび(c)前記(a)、(b)両成分の合計に対して1.0～8重量%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合体 100重量部に対し、

(B) 1級アミン類、もしくは、下記一般式で示されるイミダゾール化合物から選ばれる、少なくとも1種の化合物、0.2～5重量部、および、



(但し、式中のR₁は水素原子、または炭素数1～17のアルキル基、またはメルカプト基、フェニル基、R₂、R₃は水素原子、またはメチル基、またはヒドロキシメチル基、またはR₂、R₃が環状構造で結合される)

(C) 有機過酸化物、0.2～5重量部を配合することを特徴とする、加硫速度を向上させた、加硫可能エラストマー組成物に関するものである。

本発明における(A)共重合体の構成成分である(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとは炭素数1ないし8のアルコールからなるエステルであって、具体的にはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが例示され、これらは1種でもよいし2種以上を混合して用いてもよい。

(a)エチレンと(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの割合はモル比で50～85：50～15、好ましくは58～80：42～20である。

(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの含有率が上限値をこえると脆化点が高くなるのでエラストマーとして低温での使用が難かしくなる。また下限値より低いと共重合体の結晶度が高くなるので、エラストマーとしての十分な弾性が得られない。

本発明における(A)共重合体の構成成分である(c)不飽和グリシジルエステルとしては、例えば特公昭46-45085号公報に記載されているグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどが例示され、これらは1種でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

(c)不飽和グリシジルエステルの使用量は、前

記(a)および(b)の両成分の合計に対して1.0ないし8重量%であり、好ましくは1.5ないし5重量%である。不飽和グリシジルエステルの含有率が上限値をこえると耐スコーチ性が不良となり、下限値より低いと充分な架橋効果が得られない。

本発明の(A)共重合体に対し他のエチレンとの共重合可能な共単量体を共重合させることも可能である。具体的にはイソブチレン、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンなどのハロゲン化オレフィンなどである。

本発明の(A)共重合体は公知の方法により製造される。たとえばフリーラジカル開始塊状重合、乳化重合、または溶液重合によって製造することができる。代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報に記載されている。たとえばフリーラジカルを生成する重合開始剤の下で、圧力500 kg/cm²以上、および温度40ないし300℃の条件により製造することができる。

ージシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンなどの芳香環をもつ脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、4,4'-ビス(オートルイジン)、4,4'-チオジアニリン、O-フェニレンジアミン、ジアニシジン、メチレンビス(オクロロアニリン)、2,4-トルエンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、ジアミノジトリルスルホン、4-クロロ-O-フェニレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミンなどの芳香族アミン化合物、ジシアンジアミド等が例示される。

また、(B)イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソブ

本発明に用いる(A)共重合体は前記各成分を共重合させてなるものであるが、JIS K 6791で規定される190℃の熔融指数が0.5~500 g/10分、好ましくは0.5~50 g/10分の範囲にある共重合体が使用される。

本発明において、(B)1級アミン類としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、置換ポリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなどの脂肪族ポリアミン、エチレンジアミカルバノート、ヘキサメチレンジアミカルバノートなどのカルバノート類、メンタレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン、m-キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、N,N'

ロビルイミダゾール、2-メチルカプトベンツイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールとトリアジン複合物、2-フェニルイミダゾールとトリアジン複合物、等が例示される。

本発明において配合される(C)有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、1,1-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等が例示される。

本発明において、(B)1級アミン類、もしくは、特定のイミダゾール化合物の添加量は、

(A) 共重合体 100 重量部あたり、0.2～5 重量部、好ましくは 0.3～5 重量部である。添加量がこの範囲より少ないと、特に、空気中における十分な架橋度が得られない。また、この範囲を超えると、添加量に比して架橋度の向上効果が小さく、経済的に利用価値がとぼしくなる。

本発明における (C) 有機過酸化物の添加量は共重合体 100 重量部あたり、0.1～5 重量部、好ましくは 0.3～4 重量部である。添加量がこの範囲より少ないと、加硫速度が遅く、この範囲を超えると、添加量に比して加硫速度の向上効果が小さく、経済的に利用価値がとぼしくなる。

本発明においては、必要に応じてゴム業界で公知の補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、ステアリン酸、および、脱泡剤等を添加することができる。

本発明のエラストマー組成物は、加圧下ないし、常圧下で温度 130℃ないし 230℃において 5～60 分間、このましくは、150℃ないし 200

℃において、5～45 分間加熱し、更に必要であれば 150℃ないし 200℃において 1 時間ないし 24 時間、蒸気中、空気中、または不活性気体中で加熱することによって良好な実用物性を発揮する。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～6 および比較例 1～6

表 1 に高圧法ポリエチレン製造設備により製造した (a) エチレン (b) アクリル酸ノルボル (c) グリシジルノタクリレート共重合体の性状を示す。表 1 の各共重合体を使用し、表 2 に示す配合剤および、配合割合 (重量部) でミキシングロールにて混練し、それぞれのエラストマー組成物を得た。これらの組成物の加硫速度測定を、佛東洋精機製作所製の 100 型タイプオシレーティングディスクレオメーターを用い、日本ゴム協会標準規格 SRIS3102, 3105 の規定に従って、170℃で行い、加硫速度の指標である $t_c(90)$

および、加硫度の指標である MH を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 1 に対応する比較例 1～2 の結果から、本発明を応用することにより著しく加硫速度を速くでき、また、機械的強度を向上させ得ることが明らかである。

さらに、実施例 2～6 と比較例 3～5 の結果からも、本発明の組成物は従来技術である、イミダゾール化合物による加硫より著しく、加硫速度と物性が改良されていることがあきらかである。さらに、本実施例により、本発明組成物の加硫が、単に従来技術である過酸化物加硫と異なり空気中でも加硫できることがわかる。本発明組成物中の過酸化物は、特定のアミン化合物、またはイミダゾール化合物の活性剤として作用していると推定される。

比較例 6 からは、共重合体中の不飽和グリシジルエステル含量が少ないと、特に熱空気加硫において、十分な強度が得られないことがわかる。

表 1

共重合体名	本 発 明 例			比 較
	A	B	C	
(a) エチレン	67	75.2	74.0	65
(b) MA	32.5	24	24.6	34.8
(c) GMA	0.5 *(1.5)	0.8 *(2.6)	1.4 *(4.5)	0.2 *(0.6)
組成モノ ノルボル % 1 成	7	3	4	8
粘度指数**1				

MA: アクリル酸ノルボル

GMA: グリシジルノタクリレート

* () 内は GMA の重量%

** 1: JIS K 6791 の規定により 190℃で測定されたた溶解粘度

(g/10 分)

表 2

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
共 重 合 体	100	100					100	100	100			
A												
B												
C												
D												
FEFブロック	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ナウガード 445 *1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ケミソックス AC-6 *2	1											
2-メチルイミダゾール		0.5				0.8			0.6			
2-メルカプトベンゾイミダゾール			2	5	2						5	2
ジクミルバーオキサイド	2	1.5	4	2.5			2			2.5		2.5
バーヘキサ 3M *3					3	2						

*1. ユニロイヤル社 (アメリカ) 製老化防止剤

*2. ヘキサメチレンジアミンカーバマート

*3. 日本油脂製 1,1-ジ- (1-ブチルバーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ

表 3

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
ODR 170 °C												
MH	97	70	104	99	34	75	34	72	45	75	12	51
Tc (90)	33.5	40.0	10.2	7.5	3.9	3.8	10.5	50 <	50 <	18.3	4.0	13.5
プレス加硫物												
引張強さ (kgf/cm ²)	205	209	226	171	128	145	131	209*	25	176	67	165
破断伸び (%)	220	300	320	370	580	420	620	250*	740	320	750	450
熱空気加硫												
引張強さ (kgf/cm ²)	185	152	164	186	157	150	**	175	60	**	152	94
破断伸び (%)	330	300	560	480	530	390	**	380	740	**	500	750

* 150 °C × 4 H 2 次加硫物

** 加硫しない。